

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 03/3592



REC'D 28 APR 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 17 693.0

Anmeldetag: 20. April 2002

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verwendung von Fettaminsalzen in Kombination mit Fettsäuren als Hilfsmittel für die Flotation von Kalisalzen (Sylvinit)

IPC: B 03 D 1/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. Dezember 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Wehner

Beschreibung**5 Verwendung von Fettaminsalzen in Kombination mit Fettsäuren als Hilfsmittel für die Flotation von Kalisalzen (Sylvinit)**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Aminsalzen in Kombination mit Fettsäuren als Flotationshilfsmittel bei der Gewinnung von Sylvinit, sowie ein
10 entsprechendes Hilfsmittel.

Bei der Gewinnung von Sylvinit aus Kalirohsalzen, die beispielsweise in Deutschland, Weißrussland, GUS, Canada und in den Vereinigten Staaten von Amerika auftreten, ist es in manchen Fällen erforderlich, fremde Mineralien, wie
15 Tone, Dolomit, Anhydrid, Hematit und andere Materialien, vorzugsweise vor der Flotationstrennung von Sylvinit von anderen Kalirohsalz-Komponenten zu entfernen. Die Entfernung fremder Materialien, die üblicherweise als Trübungen (slimes) oder unlösliche Teile bezeichnet werden, wird durch Flotation durchgeführt. Bei Flotationsverfahren wird eine Rohsalzpulpe üblicherweise zuerst einer
20 Reinigungsoperation (scrubbing operation) unterworfen, um die unlöslichen Teile freizusetzen, die nachfolgend als unlösliche Teile bezeichnet werden, und die gereinigte Rohsalzpulpe wird sodann mit einem oder mehreren Reagentien, welche die Entfernung der unlöslichen Teile fördern, konditioniert. Die konditionierte Pulpe wird einer Schaumaufbereitung unterworfen, wodurch ein Teil der unlöslichen
25 Bestandteile entfernt wird. Ausflockungsmittel können zur Verbesserung der Trennung verwendet werden. Nach der teilweisen Entfernung der unlöslichen Teile wird die Rohsalzpulpe üblicherweise mit einem Zusatzmittel (blinding agent) versetzt, um Reste der unlöslichen Teile zu inaktivieren, mit Reagentien konditioniert und der Schaumaufbereitung zur Gewinnung von Sylvinit von anderen Kalirohsalz-
30 Komponenten unterworfen.

Wegen zahlreicher Vorteile hat das Verfahren einer flotativen Aufbereitung von Kalisalzgemischen natürlicher oder technischer Herkunft zu Zwischenprodukten

oder Kalidüngemitteln mittels Fettaminsammlern weite Verbreitung gefunden. Durch den Zusatz des Fettamins bzw. seiner Salze zur Flotationstrübe wird die Wertmineralkomponente hydrophobiert und damit befähigt, in angereicherter Form im Konzentrat ausgetragen und gewonnen zu werden. Naturgemäß haben die

- 5 chemische Konstitution des Sammlers, seine Aufbereitung und die Bedingungen seiner Dosierung den größten Einfluss auf seine Adsorption und damit auf seine Wirkung. In der Regel werden primäre Fettamine eingesetzt. In Mischungen mit diesen Aminen finden kurzkettige Alkylamine, wie sie z.B. im Kokosamin vorhanden sind, Verwendung.

10

DD-B-154 960 offenbart ein Fettamin für die Flotation von Kalisalzen, welches aus natürlichen oder synthetischen Ausgangssubstanzen hergestellte, nahezu gesättigte Alkylamine im Verhältnis der Kettenlängenanteile $C_{16} : C_{18} : C_{20} : C_{22}$ wie 10 bis 25 : 55 bis 70 : 4 bis 10 : 5 bis 20, vorzugsweise 15 : 65 : 5 : 10 aufweist, und einen

- 15 Anteil von mindestens 92 % Primäraminen enthält.

US- 4 045 335 offenbart ein Verfahren zur Flotation von Langbeinit und Kieserit, in welchem ein Hilfsmittel zur Anwendung kommt, das neben einem Fettamin, vorzugsweise Talgfettamin, noch Ölsäure oder Decandisäure enthält.

20

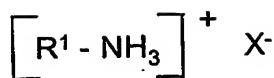
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es gewesen, ein Flotationshilfsmittel bereitzustellen, welches das KCl-Ausbringen in der Sylvinitflotation verbessert, ohne die Konzentratqualität zu vermindern.

- 25 Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine Mischung aus einem primären Alkylaminsalz und einer verzweigten Fettsäure im Vergleich zu den herkömmlichen Sammlern das Flotationsausbringen signifikant verbessert. Der KCl-Gehalt des damit gewonnenen Konzentrats wird durch die höhere Aktivität des neuen Sammlers nicht vermindert.

30

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung einer Mischung aus

A) mindestens einer Verbindung der Formel



worin R^1 für einen C₈- bis C₂₂-Alkylrest und X^- für ein Anion steht, und

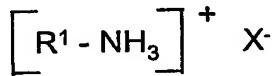
- B) einer verzweigten Fettsäure mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 C-Atomen als Sammler in der Sylvinitflotation.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Flotation von Sylvinit, bei dem die oben beschriebene Zusammensetzung als Sammler der Flotationstrübe zugesetzt wird.

- 10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, wirksam als Flotationshilfsmittel, enthaltend

- A) mindestens eine Verbindung der Formel



15 worin R^1 für einen C₈- bis C₂₂-Alkylrest und X^- für ein Anion steht, und

- B) eine verzweigte Fettsäure mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 C-Atomen.

- Bestandteil A der erfindungsgemäßen Zusammensetzung umfasst vorzugsweise einen Rest R^1 mit einer Kettenlänge von 12 bis 20, insbesondere 16 bis 20, speziell 20 18 Kohlenstoffatomen. X kann ein beliebiges Anion sein, steht aber vorzugsweise für ein Chlorid-, Formiat- oder Acetatanion. Ein besonders bevorzugter Bestandteil A ist Stearylaminacetat.

- Bestandteil B der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist vorzugsweise eine 25 verzweigte Carbonsäure mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere Isostearinsäure. Das bevorzugte Mischungsverhältnis von A : B beträgt 90:10 bis 10:90, insbesondere 75:25 bis 25:75. In einer weiteren Ausführungsform addieren sich die Bestandteile A und B zu 100 Gew.-%

- 30 Zur vereinfachten Handhabung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann diese mit Lösemitteln formuliert werden. Geeignete Lösemittel sind Glykole,

insbesondere Butylpolyglykol, die Rückstände aus der Oxoalkoholsynthese sowie ggf. Wasser als Nebenbestandteil.

Rückstände aus der Oxoalkoholsynthese haben beispielsweise die folgende

5 **Zusammensetzung:**

	Bestandteil	Konzentrationsbereich (Gew.-%)
	Di-2-ethylhexylether	10 - 25
	2-Ethylhexylsäure-2-ethylhexylester	10 - 25
10	C ₁₆ -Lactone	4 - 20
	2-Ethylhexylbutyrat	3 - 10
	2-Ethylhexandiol(1,3)-mono-n-butyrat	5 - 15
	2-Ethylhexanol	4 - 10
	C ₄ - bis C ₈ -Acetale	2 - 10
15	2-Ethylhexandiol-(1,3)	2 - 5
	Ether und Ester ≥ C ₂₀	0 - 20

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Mischung mit quartären Ammoniumsalzen verwendet.

20 Solche Salze haben die Formel [NR²R³R⁴R⁵]⁺X⁻, worin R², R³, R⁴ und R⁵ für Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen. Vorzugsweise ist einer der Reste R² bis R⁵ ein kurzkettiger Rest, beispielsweise Methyl oder Ethyl, und die anderen Reste sind langkettige Reste mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Es können auch 2 kurzkettige mit 2 langkettigen Resten kombiniert werden. Geeignete Anionen X sind
25 Chlorid und Sulfat.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Mischung mit Etherpropylenaminen der Formel R⁶-O-(CH₂)₃-NH₂ und/oder Etherpropylendiaminen der Formel

30 R⁶-O-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-NH₂ verwendet. R⁶ steht hier für eine Alkylgruppe mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Es ist ferner möglich, die Etherpropylen-(di)amine in Form ihrer Salze, insbesondere Chloride, Acetate oder Formiate, zu verwenden.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wird zur Verwendung als Flotationshilfsmittel in Mengen von vorzugsweise 10 bis 500, insbesondere 20 bis 200 g/t eingesetzt.

5

Beispiele

Im folgenden wurde die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Flotationshilfsmittels bestimmt. Bestandteil A war Stearylaminacetat, Bestandteil B war Isostearinsäure. Die eingesetzte Menge betrug 40 g/t (t.q.). Das Mischungsverhältnis A:B betrug 1:1.

10

Das Rohsalz wurde gemahlen und in einer gesättigten Salzlösung suspendiert. Nach Zugabe des Sammlers wurde Luft durch die Suspension gepreßt. Das Salz, das durch den Sammler hydrophobiert wird, schwimmt dadurch auf der Oberfläche der Suspension auf, und wird dort abgeschöpft. Es wurde der Kaliumgehalt des so erhaltenen Konzentrats bestimmt, sowie dessen Verhältnis zur Gesamtmenge an vorhandenem Kalium (Ausbringen).

Folgende Resultate wurden erhalten:

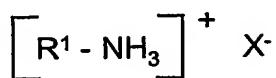
20 Tabelle 1

Nr.	Sammler	K ₂ O im Konzentrat %	K ₂ O-Ausbringen %	K ₂ O-Aufgabe %
1 (V)	Stearylamin	48,2	77,1	9,78
2 (V)	Stearylaminacetat + (C ₈) ₃ C-COOH	47,2	61,7	9,78
3 (V)	Stearylaminacetat + Laurinsäure	49,1	72,8	9,78
4	Stearylaminacetat + Isostearinsäure	50,8	82,0	9,78
5 (V)	Stearylaminacetat + Stearinsäure	50,1	48,6	9,78

Patentansprüche:

1. Verwendung einer Mischung aus

- A) mindestens einer Verbindung der Formel



5

worin R^1 für einen C_8 - bis C_{22} -Alkylrest und X^- für ein Anion steht, und

- B) einer verzweigten Fettsäure mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 C-Atomen als Sammler in der Sylvinitflotation.

10 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, worin R^1 eine Kettenlänge von 12 bis 20 Kohlenstoffatomen aufweist.

15 3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, worin X für ein Chlorid-, Formiat- oder Acetatanion steht.

4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin Bestandteil A Stearylaminacetat ist.

5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin 20 Bestandteil B eine verzweigte Carbonsäure mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.

6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin Bestandteil B Isostearinsäure ist.

25 7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin das Mischungsverhältnis von A : B 90:10 bis 10:90 beträgt.

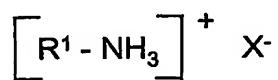
8. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin zusätzlich Glykole, Rückstände aus der Oxoalkoholsynthese und/oder Wasser 30 enthalten ist.

9. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 in Mengen von

10 bis 500 g/t.

10. Zusammensetzung, wirksam als Flotationshilfsmittel, enthaltend

A) mindestens eine Verbindung der Formel



5

worin R^1 für einen C₈- bis C₂₂-Alkylrest und X^- für ein Anion steht, und

B) eine verzweigte Fettsäure mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 C-Atomen.

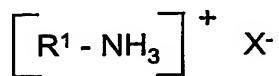
Zusammenfassung

Verwendung von Fettaminsalzen in Kombination mit Fettsäuren als Hilfsmittel für die Flotation von Kalisalzen (Sylvinit)

5

Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, wirksam als Flotationshilfsmittel, enthaltend

A) mindestens eine Verbindung der Formel



10

B) worin R^1 für einen C₈- bis C₂₂-Alkylrest und X für ein Anion steht, und
B) eine verzweigte Fettsäure mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 C-Atomen.